

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-250913

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/14

H01M 10/06

(21)Application number : 10-067711 (71)Applicant : AISIN SEIKI CO LTD

NIPPON PAPER
INDUSTRIES CO LTD

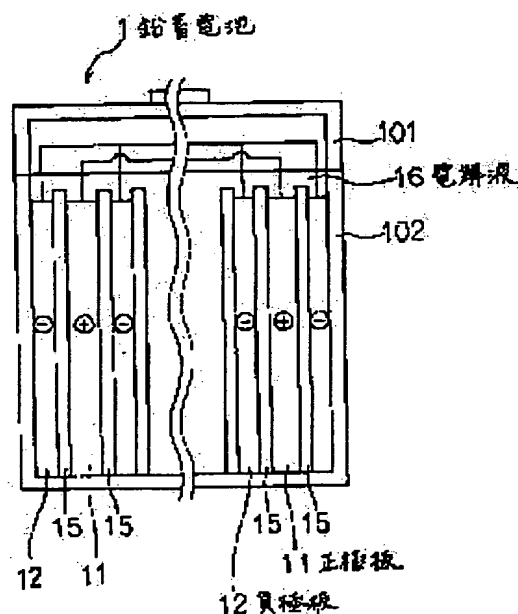
(22)Date of filing : 02.03.1998 (72)Inventor : YAMADA KATSUMI
KAWAMURA MASANOBU

(54) LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-acid battery with long cycle life and less drop in low temperature capacity.

SOLUTION: In a lead-acid battery 1 with a positive electrode 11, a negative electrode 12, and an electrolyte 16, the negative electrode 12 has a negative active material to which a mixed additive is added, and the mixed additive is a mixture of bisphenol A.aminobenzenesulfonic acid.formaldehyde condensation produce and lignin. The compounding ratio of the bisphenol A.aminobenzenesulfonic acid.formaldehyde condensation product is 0.5-0.75 wt.% based on the weight ratio of the mixture.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250913

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁵
H 0 1 M 4/62
4/14
10/06

識別記号

F I
H 0 1 M 4/62 B
4/14 Z
10/06 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-67711

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月2日

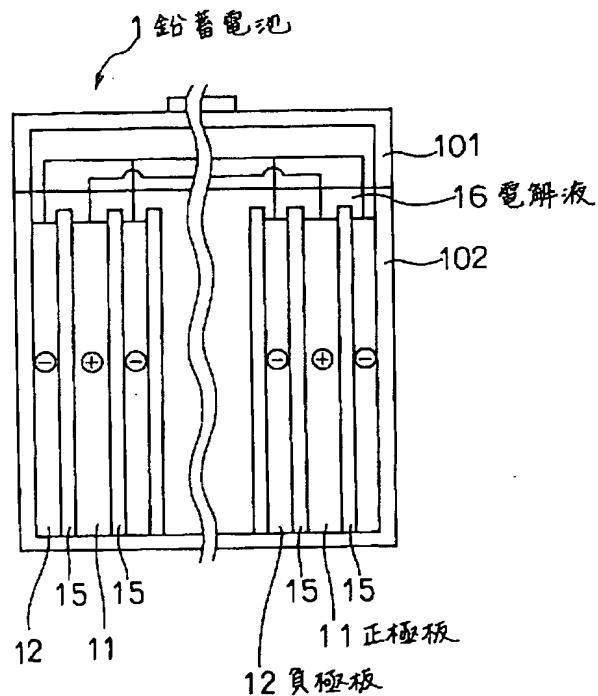
(71) 出願人 000000011
アイシン精機株式会社
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
(71) 出願人 000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子1丁目4番1号
(72) 発明者 山田 克己
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
(72) 発明者 河村 昌信
山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本製紙株式会社化成品開発研究所内
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、かつ低温容量の低下が小さい鉛蓄電池を提供すること。

【解決手段】 正極と負極と電解液とを具備してなる鉛蓄電池において、上記負極は混合添加剤を添加した負極活物質を有し、かつ上記混合添加剤はビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とリグニンとの混合物である。上記混合物における上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物の配合比は重量比で0.5～0.75であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極と電解液とを具備してなる鉛蓄電池において、上記負極は混合添加剤を添加した負極活物質を有し、かつ上記混合添加剤はビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とリグニンとの混合物を含有していることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記混合物における上記ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物の配合比は重量比で 0.5～0.75 であることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物の添加量は、上記負極活物質に対して、0.2～1.5 重量%であることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記混合添加剤は硫酸バリウムを含有していることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項において、上記ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物はナトリウム塩であることを特徴とする鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、低温下での容量低下が小さい鉛蓄電池に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、正極と負極と電解液とを具備してなる鉛蓄電池において、負極を構成する負極活物質に添加剤としてリグニンを添加することが充放電に関する反応性の維持に有効であることが知られている。即ち、リグニンを添加することにより、負極表面積の低下やシュリンク（収縮）を抑制し、充放電に関する反応性を保持することができ、鉛蓄電池のサイクル寿命を延長することができる。

【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来のリグニンを添加した鉛蓄電池においては次の問題がある。即ち、上記リグニンは鉛蓄電池の充放電の繰り返しにより分解するため、この分解により生成した有機物が電解液中に溶出するおそれがある。この場合には、鉛蓄電池の過電圧が上昇し、その充電性能が低下するおそれがあった（GS-News、第 37 巻第 1 号、p 22～28、昭和 53 年）。

【0004】 一方、この問題を解決するために、本発明者らは、上記リグニンに代えてビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を負極添加剤として用いることが有効であることを見出した（特願平 8-103757 号）。このビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物

を用いた場合には、サイクル寿命が長く、充電性能に優れた鉛蓄電池を得ることができる。

【0005】 しかしながら、近年においては、さらに高性能な鉛蓄電池が要求されてきており、特に、低温環境下における充放電容量（低温容量）の低下を大きく抑制することができる鉛蓄電池の開発が望まれていた。

【0006】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、サイクル寿命が長く、かつ低温容量の低下が小さい鉛蓄電池を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】 請求項 1 の発明は、正極と負極と電解液とを具備してなる鉛蓄電池において、上記負極は混合添加剤を添加した負極活物質を有し、かつ上記混合添加剤はビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とリグニンとの混合物を含有していることを特徴とする鉛蓄電池にある。

【0008】 本発明において最も注目すべきことは、上記混合添加剤として、ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とリグニンとの混合物を適用したことである。

【0009】 上記リグニンとしては、従来より、鉛蓄電池用添加剤として使用されているリグニンであれば使用可能であり、例えば木材をサルファイト蒸解した場合に得られるリグニンスルホン酸及びその変成物、クラフト蒸解した場合に得られるクラフトリグニン及びその変成物等が使用できる。

【0010】 次に、本発明の作用につき説明する。本発明の鉛蓄電池は、上記のごとく、負極活物質に上記ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とリグニンとの混合物を含有してなる混合添加剤を添加してある。

【0011】 そのため、まず、上記ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物は、負極表面積の低下やシュリンク（収縮）を抑制し、充放電に関する反応性を保持することができ、鉛蓄電池のサイクル寿命を延長することができる。さらには、上記リグニンの存在によって、低温容量の低下を従来よりも抑制することができる。

【0012】 この理由は次のように考えられる。即ち、ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物のみを負極活物質に添加した場合には、これが比較的疎水性が高いという性質を有しているため、放電時に負極表面に形成される硫酸鉛の大きさが小さくなり、負極活物質内部への電解液の拡散が阻害される傾向にあった。

【0013】 そこで、親水性が高いリグニンを上記ビスフェノール A・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物と共に添加することにより、負極表面に形成される硫酸鉛の大きさが従来よりも大きくなり、電解液の負極活物質内部への拡散阻害を抑制することができ

る。

【0014】また、従来のリグニンだけを負極活物質に添加した場合には、リグニンの分解により生成した有機物が電解液中に溶出して充電性能が低下するおそれがあった。しかしながらこの欠点は、後述する実施形態例にも示すごとく、上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物との混合添加によって解消される。

【0015】したがって、本発明によれば、サイクル寿命が長く、かつ低温容量の低下が小さい鉛蓄電池を提供することができる。

【0016】次に、請求項2の発明のように、上記混合物における上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物の配合比は重量比で0.5～0.75であることが好ましい。これにより、充放電性能がさらに向上する。また、上記重量比が0.5未満の場合には特に低温における回生密度が減少するという問題があり、一方、0.75を超える場合には、高温化での容量低下が大きいという問題がある。ここで、上記配合比とは、ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とリグニンとの混合物全体を1として、そのうちのビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物が占める割合をいう。

【0017】また、請求項3の発明のように、上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物の添加量は、上記負極活物質に対して、0.2～1.5重量%であることが好ましい。上記添加量が0.2重量%未満である場合には特に低温における回生密度が減少するという問題がある。一方、1.5重量%を超えて添加させても、さらに顕著な効果を得ることができず、また、コスト高につながってしまうという問題がある。

【0018】また、請求項4の発明のように、上記混合添加剤は硫酸バリウムを含有していることが好ましい。これにより、放電時において上記硫酸バリウムが硫酸鉛(PbSO₄)生成の核となるため、巨大結晶成長を抑制し、放電性、充電性、サイクル寿命性を向上させることができる。

【0019】また、請求項5の発明のように、上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物はナトリウム塩であることが好ましい。即ち、上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の種々の塩を用いることができる。このうち、ナトリウム塩の場合には、特に優れた充放電性能を得ることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる鉛蓄電池につき、図1～図

3を用いて説明する。本例においては、表1に示すごとく、種々の配合の混合添加剤を用いて鉛蓄電池(E1～E4, C5, C6)を作製し、その性能を評価した。いずれの鉛蓄電池も正極と負極と電解液とを具備してなり、上記負極は混合添加剤を添加した負極活物質を有している。

【0021】そして、本発明品の鉛蓄電池(E1～E4)においては、表1に示すごとく、上記混合添加剤は、ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物、リグニン、カーボン、硫酸バリウムとの混合物である。本例においては、図2に示すごとく、上記ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物としては、そのナトリウム塩〔日本製紙(株)製のビスパーズP215(以下BISPと略す。)]を用いた。また、上記リグニンとしては、部分脱スルホン化リグニンスルホン酸である商品名バニレックスN〔日本製紙(株)製]を用いた。

【0022】一方、比較品C5は、表1に示すごとく、本発明品E1～E4における混合添加剤からBISPとリグニンとを除いたものである。また、比較品C6は、表1に示すごとく、本発明品E1, E2における混合添加剤からリグニンを除いたものである。また、表1には、各試料の、BISPとリグニンとの混合物におけるBISPの配合比を示す。

【0023】次に、本例の各鉛蓄電池の構成につき詳説する。図1に示すごとく、本例において作製した鉛蓄電池1は、コンテナ102とカバー101よりなる容器の内部に、正極活物質である二酸化鉛を含有する正極板11、リテーナ15及び負極活物質であるスポンジ状鉛を含有する負極板12を順次組合せ、これを格納することにより構成されている。そして、上記コンテナ102には電解液である硫酸水溶液が充填してある。

【0024】上記負極板12の作製に当たっては、まず、原材料である酸化鉛粉100重量%に対し、表1に示すごとく配合割合の混合添加剤を添加混合し、水、希硫酸を加えて混練し、ペースト状となす。次いで、これを電極格子に塗布し、その後、熟成、初充電して負極板12となす。

【0025】また、上記リテーナ15は、ガラス繊維材料を不織布としたものよりなる。上記正極板11、負極板12、リテーナ15を順次組み合わせ、上記コンテナに格納し、上記鉛蓄電池1を構成する。なお、図1に示す構造を一単位セルとして、該単位セルを複数直列に接続し、大容量の鉛蓄電池としてもよい。また、本例においては、上記各鉛蓄電池E1～E4, C5, C6に電解液を注入後、初充電を実施して公称容量10AHの密閉電池とした。

【0026】

【表1】

5
(表1)

6

試料No		混合添加剤の配合(重量%)				
		BISP	リグニン	カーボン	硫酸Ba	配合比
本発明品	E1	0.6	0.6	0.1	0.15	0.50
	E2	0.6	0.3	0.1	0.15	0.66
	E3	0.9	0.3	0.1	0.15	0.75
	E4	0.6	0.9	0.1	0.15	0.40
比較品	C5	0	0	0.1	0.15	—
	C6	0.6	0	0.1	0.15	1.00

【0027】次に、本例においては、図3に示すごとく、各鉛蓄電池の低温容量サイクルの評価を行った。まず各鉛蓄電池を、温度30℃の環境下において、3Aの放電電流で1.65V/セルになるまで放電した後、2.5V/セルまで2Aの電流により充電し、その後0.1Aの定電流で10Hr充電して満充電するというサイクルを1サイクルとし、これを繰り返す。次いで、温度30℃下での充放電サイクルを20～30回繰り返した時点で各鉛蓄電池を-10℃の雰囲気保持し、低温容量(3/2C容量)を測定した。ここで低温容量とは、15Aの放電電流で1.65V/セルまで放電させた際の放電容量をいう。

【0028】そして、-10℃下における低温容量をa、その測定の直前において行われた30℃下における充放電サイクルでの放電容量をbとした場合の、 a/b ($\times 100\%$)の値を評価値とした。また、本発明品E1～E4及び比較品C5については、上記30℃下における充放電サイクルの30、65、85回において、それぞれ上記-10℃下における低温容量の測定を行った。また、比較品C6は、上記30℃下における充放電サイクルの40、60、75、90、110、120、150回において、それぞれ上記-10℃下における低温容量の測定を行った。

【0029】測定結果を図3に示す。同図は、横軸に30℃下における充放電のサイクル数を、縦軸に低温容量とその直前容量との比(a/b ($\times 100\%$))をとった。同図より知られるごとく、本発明品E1～E4は、比較品C5、C6に比べて低温容量の低下量が大幅に改善されていることがわかる。

【0030】実施形態例2

本例においては、実施形態例1における本発明品E1を基準としてBISP等の配合量を変更した種々の鉛蓄電池を準備し、その充電性を評価した。準備した鉛蓄電池における混合添加剤は、いずれもBISPとリグニンとの混合物(又は単独物)を合計で一定量含有するものである。含有量は、すべて負極活物質に対して0.9重量%の割合に統一した。そして、各鉛蓄電池においては、

BISPとリグニンとの混合物の配合量を種々変更し、その配合量の変化による以下の回生密度に対する影響を評価した。

【0031】具体的には、まず各鉛蓄電池のDODを30%に調整した。このDODとは、『Depth of Discharge』、『放電深さ』を表しており、100%の充電状態より30%放電した状態がDOD=30%、50%放電した状態がDOD=50%である。

【0032】次いで、各鉛蓄電池にそれぞれ充電を行った。この時、電流は1CA～9CA(10A～90A)の間を変化させた。そして、充電開始後10秒経過後の鉛蓄電池における電圧を測定した。また、測定した電流と電圧の関係より制限電圧に到達する時の電流(I_p)を測定し、その電流と制限電圧を乗じた値を電池重量で除す値を「回生密度」とした。したがって、「回生密度」= $I_p \times \text{制限電圧} / \text{電池重量}$ 、である。ここで、上記制限電圧とは、鉛蓄電池において電解液の電気分解が始まる電圧の下限値である。

【0033】また、本例においては、上記回生密度の測定を、温度30℃と0℃とにおいてそれぞれ行った。回生密度の測定結果を図4に示す。同図は、横軸にBISPの配合比を、縦軸に回生密度(W/kg)をとり、温度30℃の場合をA、温度0℃の場合をBとして示した。

【0034】同図より知られるごとく、BISPの配合比が多いほど、いずれの温度においても回生密度が増加する結果となった。特に配合比が0.5以上の場合にはそれ以下の場合と比べて格段に回生密度が向上した。一方、配合比が0.75を超えると、低温(0℃)における回生密度Bが徐々に低下する。

【0035】以上の結果から、BISPとリグニンとの混合物におけるBISPの配合比を0.5から0.75にすることにより、特に低温容量の低下が少ない鉛蓄電池を得ることができることがわかる。

【0036】

【発明の効果】上述のごとく、本発明によれば、サイクル寿命が長く、かつ低温容量の低下が小さい鉛蓄電池を

提供することができる。

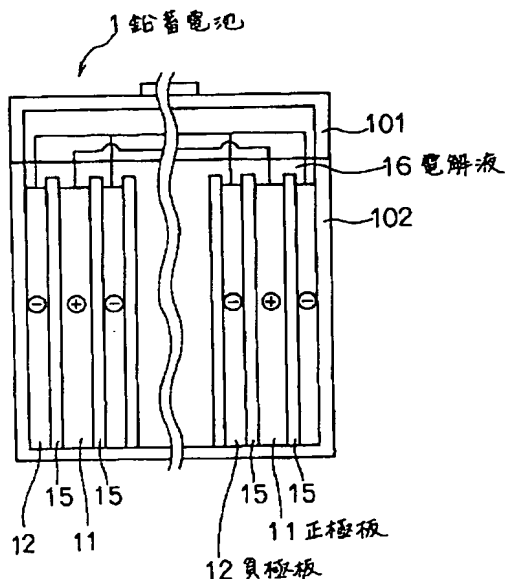
【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、鉛蓄電池の構造を示す説明図。

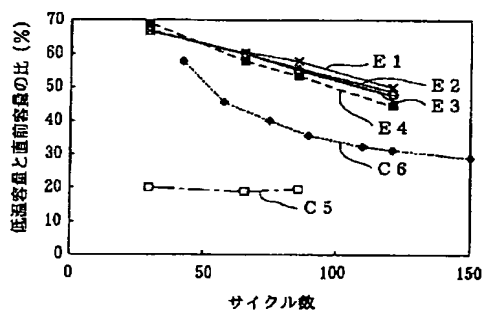
【図2】実施形態例1における、ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を示す説明図。

【図3】実施形態例1における、充放電サイクル数に対

【図1】



【図3】



する、低温容量と直前容量との比を示す説明図。

【図4】実施形態例2における、BISP配合比と回生密度との関係を示す説明図。

【符号の説明】

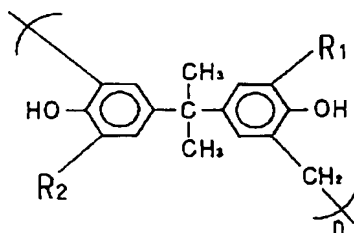
1... 鉛蓄電池,

11... 正極板,

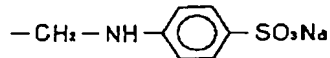
12... 負極板,

16... 電解液,

【図2】



R_1, R_2 は各々水素または



(ただし R_1, R_2 が共に水素の場合を除く)

【図4】

